

# 열화 한지의 강도보강 처리 기법 탐색 및 안전성 평가

강광호, 김형진, 이태주, 조병목<sup>1)</sup>

국민대학교 임산생명공학과, 강원대학교 제지공학과<sup>1)</sup>

## 1. 서론

우리나라의 세계기록유산은 훈민정음, 조선왕조실록, 직지심체요절, 승정원일기, 조선왕조의 의궤, 해인사 고려대장경판과 제경판, 동의보감으로 총 7종이다. 이중 지류문화재는 조선왕조실록을 포함한 5종이며, 한지에 글을 쓰거나 인쇄된 형식의 종이 기록물 형태로 구성되어 있다. 이러한 국내의 지류문화재는 보존성이 우수한 한지의 특성으로 인해 수백년이 지난 현재에도 그 원형을 유지하고 있지만, 일부 지류문화재는 열화가 심각하게 진행되어 복원과 보존을 통하여 원형을 유지하기 위한 연구가 절실히 요구되고 있다.<sup>1-2)</sup> 선진국에서는 이미 오래전부터 문화재에 대한 가치를 높게 평가하여 이를 보존하고 보원시킬 수 있는 연구들이 활발하게 진행되고 있으며, 특히 최근에는 cellulose derivatives의 강도보강 처리 기법을 지류문화재에 그 보존 수명을 연장시키는 연구가 활발히 진행 중이다.<sup>3-6)</sup>

본 연구에서는 한지를 가혹한 조건으로 열화 시켜 강도를 저하시키고, 강도가 저하된 한지에 다양한 cellulose derivatives 처리를 통해 강도보강 처리를 실시하여 지류문화재 보존성의 향상 가능성을 모색하고자 하였다. 또한 cellulose derivatives에 양이온성 전분과 chitosan을 혼합 적용하였을 때의 효과를 탐색하였으며, 강도보강 처리된 한지를 열화 시켜 강도보강지가 열화에 대한 안정성을 갖는지 탐색하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 실험에 사용한 한지는 국내 S사로부터 분양받아 사용하였으며 **Table 1**에 제조인자 및 특성을 나타냈다. Cellulose derivatives는 Sigma Aldrich에서 분양받은 carboxymethyl cellulose (CMC)와 methyl cellulose (MC) 및 ethyl cellulose (EC)를

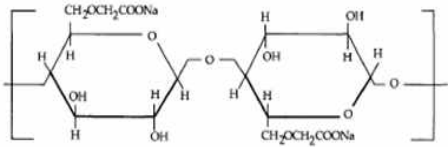
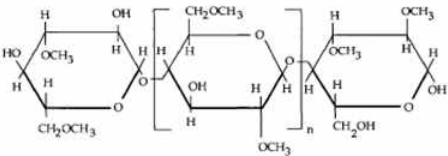
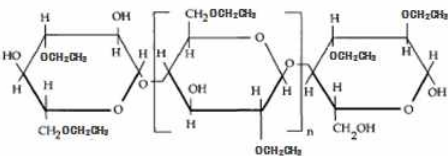
사용하였으며 기본 특성은 **Table 2**와 같고, 모든 cellulose derivative solutions는 80 °C의 water bath에서 5 %의 농도로 충분히 교반 시켜 제조하였다.

또한 양이온성 전분은 D사에서 제조한 pH 10, DS 0.08의 SUPERCAT 6080을 5 %로 호화시켜 사용하였고, chitosan은 Y사에서 제조한 탈아세틸화도가 86 %인 CH-002를 1 % 농도의 acetic acid에 0.3 %로 용해시켜 사용하였다.

**Table 1. Manufacturing factors and properties of Hanji**

| Sample name     | Materials              | Digestion                       | Bleaching  | Dispersal agent         |
|-----------------|------------------------|---------------------------------|------------|-------------------------|
| Sunji           | Dak 100 %              | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | sun bleach | <i>Hibiscus manohot</i> |
| Sheet formation | Basis weight           | Thickness                       | Drying     | Dochim                  |
| Webal           | 52.63 g/m <sup>2</sup> | 0.14 mm                         | wood board | pounding treatment      |

**Table 2. Properties and structures of different cellulose derivatives**

| Cellulose derivatives | Viscosity   | Chemical structures  |
|-----------------------|---|--|
| CMC                   | 50-200 cP,<br>2 % in H <sub>2</sub> O at 25 °C        |  |
| MC 1                  | 15 cP,<br>2 % in H <sub>2</sub> O at 20 °C            |  |
| MC 2                  | 25 cP,<br>2 % in H <sub>2</sub> O at 20 °C            |  |
| EC                    | 30-70 cP,<br>5 % in toluene/ethanol<br>80:20 at 25 °C |  |

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 한지의 열화

한지는 KS M ISO 5630-4에 의거하여 150 °C 조건의 oven dryer에서 24 시간 동안 가속 열화를 실시하고 열화된 한지는 온도 23±1 °C, 상대습도 50±2 %의 항온·항습실에서 24 시간 이상 조습 처리하였다. 또한 열화된 한지와 강보 보강 처리된 한지의 열화 정도를 비교하기 위해 150 °C 조건의 oven dryer에서 12 시간 동안 재 열화를 실시하고 온도 23±1 °C, 상대습도 50±2 %의 항온·항습실에서 24 시간 이상 조습 처리하여 기계적·광학적·화학적 특성을 분석하였다.

### 2.2.2 Cellulose derivative solutions

Cellulose derivative solutions의 음전하적인 특성을 개선하기 위하여 Mütec 사의 PCD (Particle Charge Demand, Mütec)를 이용하여 cellulose derivative solutions에 양이온성 전분 (5 %)과 chitosan (0.3 %)을 점차적으로 첨가하여 전하점이 0 mV가 되는 조건을 탐색하였다. 이때 강도보강 처리 조건과 샘플 No. 및 cellulose derivative solutions에 투입한 양이온성 전분과 chitosan의 약품 투입비는 **Table 3**과 같다.

**Table 3. Conditions of reinforcement treatment**

| No. | sample | 1st aging       | Cellulose derivative solutions | Ratio of additives | 2nd aging |
|-----|--------|-----------------|--------------------------------|--------------------|-----------|
| 1   | Hanji  | 150°C,<br>24 hr | CMC                            | ×                  | ×         |
| 2   |        |                 | MC 1, 5% solution              |                    |           |
| 3   |        |                 | MC 2, 5% solution              |                    |           |
| 4   |        |                 | EC, 5% solution                |                    |           |
| 5   |        |                 | CMC(5%) + C-starch(5%)         | 100 : 5            |           |
| 6   |        |                 | CMC(5%) + chitosan(0.3%)       | 100 : 0.5          |           |
| 7   |        |                 | MC 1(5%) + C-starch(5%)        | 100 : 1            |           |
| 8   |        |                 | MC 1(5%) + chitosan(0.3%)      | 100 : 0.1          |           |
| 9   |        |                 | MC 2(5%) + C-starch(5%)        | 100 : 2            |           |
| 10  |        |                 | MC 2(5%) + chitosan(0.3%)      | 100 : 0.2          |           |

|    |       |                |                           |           |                |
|----|-------|----------------|---------------------------|-----------|----------------|
| 11 | Hanji | 150℃,<br>24 hr | CMC 5% solution           | ×         | 150℃,<br>12 hr |
| 12 |       |                | MC 1, 5% solution         | ×         |                |
| 13 |       |                | MC 2, 5% solution         | ×         |                |
| 14 |       |                | EC, 5% solution           | ×         |                |
| 15 |       |                | CMC(5%) + C-starch(5%)    | 100 : 5   |                |
| 16 |       |                | CMC(5%) + chitosan(0.3%)  | 100 : 0.5 |                |
| 17 |       |                | MC 1(5%) + C-starch(5%)   | 100 : 1   |                |
| 18 |       |                | MC 1(5%) + chitosan(0.3%) | 100 : 0.1 |                |
| 19 |       |                | MC 2(5%) + C-starch(5%)   | 100 : 2   |                |
| 20 |       |                | MC 2(5%) + chitosan(0.3%) | 100 : 0.2 |                |

### 2.2.3 Cellulose derivative solutions의 coating

Cellulose derivative solutions의 코팅은 auto bar coater을 이용하였으며 rod bar는 No. 55를 사용하여 코팅량이 10 g/m<sup>2</sup> 되도록 설정하였다. 코팅 시 샘플의 크기는 150×150 mm로 재단하여 사용하였고, bar coater의 운전 조건 중 코팅 길이는 200 mm로 설정하여 cellulose derivatives의 잔여물이 샘플에 잔류하는 것을 방지하였다. Rod bar의 속도와 clamp의 압력은 각각 40 mm/sec, 0.2 MPa로 설정하여 코팅을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 강도보강 처리된 열화 한지의 기계적 안정성 평가

열화된 지류문화재를 강도보강 처리하기 위해서 지류문화재의 열화 수준 정도를 시뮬레이션 하여 150 ℃의 온도 조건에서 24 시간 동안 한지를 열화 시켰다. Fig 1과 2는 150 ℃에서 24시간 동안 1차 열화 시킨 한지에 cellulose derivative solutions를 이용하여 강도보강을 실시하고, 150 ℃에서 12 시간 동안 2차 열화를 실시하여 내절도, 인장강도의 기계적 강도 감소율을 측정된 결과이다. 내절도 및 인장강도의 결과에서 무 처리한 열화 한지에 비하여 cellulose derivative solutions 처리한 열화 한지의 강도 감소율이 낮게 나타났다. 발 방향 및 발 직각방향에 대한 강도 감소율의 평균값을 비교한 결과 내

절도의 강도 감소율은 CMC + 양이온성 전분 solution 처리에서 4.27 %의 강도 저하 값을 나타내 가장 우수한 열화 안정성을 보였으며, 인장강도는 MC 2와 EC, CMC + 양이온성 전분, MC 1 + 양이온성 전분 solutions 처리 시 오히려 강도 값이 각각 3.54 %, 7.26 %, 4.94 %, 0.83 %로 증가하는 결과를 보였다.

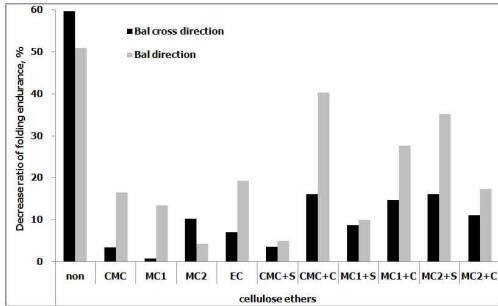


Fig. 1. Decrease ratio of folding endurance of ageing Hanji treated by cellulose derivative solutions.

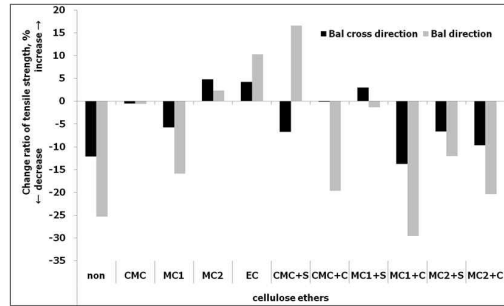


Fig. 2. Change ratio of tensile strength of ageing Hanji treated by cellulose derivative solutions.

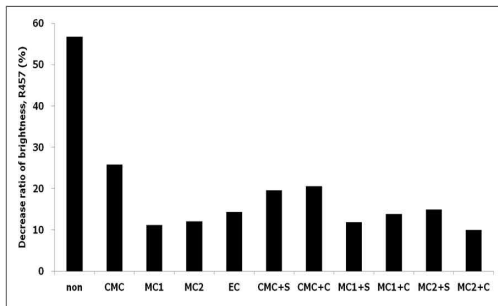


Fig. 3. Decrease ratio of brightness of ageing Hanji treated by cellulose derivative solutions.

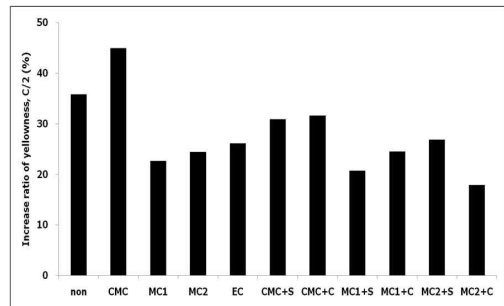


Fig. 4. Increase ratio of yellowness of ageing Hanji treated by cellulose derivative solutions.

### 3.2 강도보강 처리된 열화 한지의 광학적 안정성 평가

Fig 3과 4는 150 °C에서 24시간 동안 1차 열화 시킨 한지에 cellulose derivative solutions를 이용하여 강도보강을 실시하고, 150 °C에서 12 시간 동안 2차 열화를 실시하여 brightness와 yellowness 값의 변화를 측정된 결과이다. 그 결과 강도 보강 처리된 열화 한지가 무 처리한 열화 한지에 비하여 광학적 안정성이 있음을 보였다. 또한 CMC

및 MC solutions 처리에 비하여 MC 1 및 MC 2를 적용한 solutions 처리가 열화에 대한 광학적 안정성이 더욱 우수함을 나타냈다.

### 3.3 강도보강 처리된 열화 한지의 화학적 안정성 평가

Fig 5와 6은 150 ℃에서 24시간 동안 1차 열화 시킨 한지에 cellulose derivative solutions를 이용하여 강도보강을 실시하고, 150 ℃에서 12 시간 동안 2차 열화를 실시한 후 FT-IR (ATR)을 이용하여 측정된 oxidation index ( $1730\text{cm}^{-1} / 2900\text{cm}^{-1}$ )의 증감율<sup>7)</sup>과 CED (Cupri-ethylene diamine) 모세관 점도수 측정법을 이용한 점도의 감소율을 나타냈다.

CMC에 양이온성 전분 및 chitosan을 혼합한 solutions와 MC 1에 양이온성 전분 및 chitosan을 혼합한 solutions를 열화 한지에 처리한 결과 oxidation index 증가율이 가장 낮아 열화에 대한 산화적 안정성이 가장 우수함을 보였다. 점도는 CMC + 양이온성 전분 및 MC 1 + 양이온성 전분 solutions 처리가 열화에 대한 점도 감소율이 낮아 열화에 대한 분자량적 안정성이 우수한 것으로 나타났다.

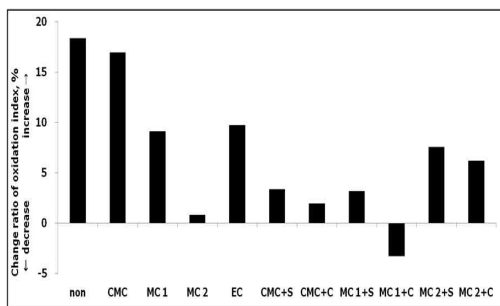


Fig. 5. Change ratio of oxidation index of ageing Hanji treated by cellulose derivative solutions.

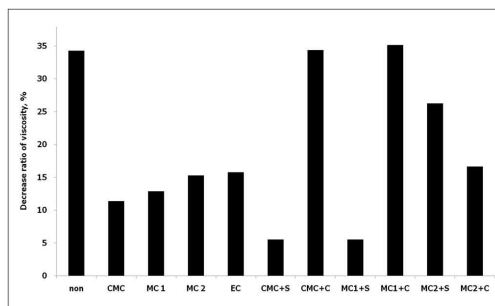


Fig. 6. Decrease ratio of viscosity of ageing Hanji treated by cellulose derivative solutions.

## 4. 결론

열화가 심각한 일부 지류문화재의 강도를 보강하기 위한 기법을 탐색하기 위해 150 ℃에서 24시간 동안 1차 열화 시킨 한지에 cellulose derivative solutions를 처리하여 강도 보강 처리를 실시하였다. 2차 열화에 대한 열화 한지의 기계적 강도의 감소율은

CMC + 양이온성 전분 solution 처리가 가장 낮아 열화에 대한 가장 우수한 안정성을 나타냈으며, brightness 및 yellowness는 모든 MC solutions 처리 시 열화에 대한 우수한 안정성을 나타냈다. 또한 2차 열화에 대한 열화 한지의 oxidation index는 CMC에 양이온성 전분 및 chitosan을 혼합한 solutions와 MC 1에 양이온성 전분 및 chitosan을 혼합한 solutions 처리가 점도는 CMC + 양이온성 전분 및 MC 1 + 양이온성 전분 solutions 처리가 열화에 대한 안정성을 갖는 것으로 나타났다.

## 사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 동산문화재 복원기술 개발 연구 중 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구의 일환으로 진행되었습니다.

## 인용문헌

1. 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구 결과보고서, 국립문화재연구소, 대전 (2006).
2. 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구 결과보고서, 국립문화재연구소, 대전 (2007).
3. Ardelean, E., Asandei, D., Tanase, M., and Bobu, E., Study on some resizing and consolidation methods of old paper support, *European J. Science and Theology* 3(3):53-61 (2007).
4. Baker, C., Methylcellulose & sodium carboxymethylcellulose: Use in paper conservation, *The book and paper group annual*, Vol. 1, The american institute for conservation(1982).
5. Seki, M., Sonoda, N., Morita, T., and Okayama, T., A new technique for strengthening book papers using cellulose derivatives, *Restaurator*, 26:239-249 (2005).
6. Feller, R. L., Wilt, M., Evaluation of cellulose ethers for conservation, *The getty conservation institute* (1990).
7. J. Lojewska, P. Miskowicz, T. Lojewski, L. M. Proniewicz, Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, *Polymer Degradation and Stability*, 88: 512-520 (2005).